

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 6 0 8 3 5

(43) 公開日 平成11年 (1999) 9月24日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 L	21/365	H 0 1 L
	21/20	21/20
	21/203	21/203
	33/00	33/00
		Z
		C

審査請求 未請求 請求項の数 6

F D

(全 2 4 頁)

(21) 出願番号	特願平10-167686	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成10年 (1998) 6月1日	(72) 発明者	矢野 義彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-202409	(72) 発明者	野口 隆男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(32) 優先日	平9 (1997) 7月11日	(74) 代理人	弁理士 石井 陽一
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		
(31) 優先権主張番号	特願平10-16368		
(32) 優先日	平10 (1998) 1月12日		
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

(54) 【発明の名称】 電子デバイス用基板

(57) 【要約】

【課題】 S i 基板上に、半導体膜等の機能膜として、あるいはこのような機能膜の下地としての使用が可能な、ウルツァイト型の結晶構造をもつエピタキシャル膜が存在する電子デバイス用基板を提供する。

【解決手段】 S i 単結晶基板の表面に、バッファ層を介して表面層を有し、前記バッファ層が、希土類元素の酸化物および／または酸化ジルコニウムを含む R - Z r 系酸化物薄膜、A (希土類元素)、M n および O を含み、六方晶 Y M n O <sub>3</sub> 型構造をもつ A M n O <sub>3</sub> 系薄膜、A l および O を含む A l O <sub>x</sub> 系薄膜、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムの 1 種以上を含む N a C l 型窒化物薄膜のいずれかを少なくとも含み、前記表面層が、ウルツァイト型の酸化物および／または窒化物を含む電子デバイス用基板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも表面が S i 単結晶からなる基板の表面に、バッファ層を介して表面層を有し、前記バッファ層が、酸化物バッファ層および／または窒化物バッファ層から構成されており、前記酸化物バッファ層が、希土類元素（S c および Y を含む）の酸化物および／または酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜である R - Z r 系酸化物薄膜を含むか、A [A は、希土類元素（S c および Y を含む）である]、M n および O を主成分とし、六方晶 Y M n O<sub>3</sub> 型の結晶構造を有するエピタキシャル膜である A M n O<sub>3</sub> 系薄膜を含むか、A l および O を主成分とするエピタキシャル膜である A l O<sub>x</sub> 系薄膜を含むか、前記 R - Z r 系酸化物薄膜と、前記 A M n O<sub>3</sub> 系薄膜および／または前記 A l O<sub>x</sub> 系薄膜とを含むものであり、前記窒化物バッファ層が、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムの少なくとも 1 種を主成分とするエピタキシャル膜である N a C l 型窒化物薄膜を含むものであり、前記表面層が、ウルツァイト型結晶構造を有する酸化物エピタキシャル膜および／またはウルツァイト型結晶構造を有する窒化物エピタキシャル膜を含むものである電子デバイス用基板。

【請求項 2】 前記表面層が、A l、G a および I n から選択される少なくとも 1 種と N とを主成分とする A l G a I n N 系薄膜を含むか、酸化亜鉛を主成分とする Z n O 系薄膜を含むか、前記 A l G a I n N 系薄膜および前記 Z n O 系薄膜を含む請求項 1 の電子デバイス用基板。

【請求項 3】 前記 A l G a I n N 系薄膜が半導体である請求項 2 の電子デバイス用基板。

【請求項 4】 前記基板が S i ( 1 0 0 ) 面を表面に有するものであり、前記基板の S i ( 1 1 0 ) 面と前記表面層の ( 1 - 1 0 0 ) 面とが平行である請求項 1 ~ 3 のいずれかの電子デバイス用基板。

【請求項 5】 前記表面層上、前記表面層中、前記バッファ層と前記表面層との間、または前記バッファ層中に金属薄膜を有し、この金属薄膜が、P t、I r、O s、R e、P d、R h および R u の少なくとも 1 種を主成分とするエピタキシャル膜である請求項 1 ~ 4 のいずれかの電子デバイス用基板。

【請求項 6】 前記金属薄膜の ( 1 1 1 ) 面または ( 0 0 0 1 ) 面が基板表面と平行に配向している請求項 5 の電子デバイス用基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子デバイス用基板、具体的には、ウルツァイト型の薄膜を S i 基板上に備え、S A W（弾性表面波）素子等の圧電効果利用のデバイス、L E D（発光ダイオード）、レーザーダイオー

ドなどの半導体発光素子、I C 用のヒートシンク、光変調器、光スイッチ、O E I C（光・電子集積回路：opto-electronic integrated circuits）等の光学素子などに適用される電子デバイス用基板に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】半導体結晶基板である S i 基板上に、酸化物、窒化物などの機能膜を形成して集積化した電子デバイスが考案されている。例えば、半導体基板と誘電体薄膜とを組み合わせることにより、集積度のさらに高い L S I、S O I 技術による誘電体分離 L S I が検討されている。さらに、誘電体の一種である強誘電体からなる薄膜を用いると、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器および光スイッチ、O E I C 等が構成可能である。また、半導体基板と超伝導体薄膜との組み合わせでは、S Q U I D、ジョセフソン素子、超伝導トランジスタ、電磁波センサ、超伝導配線 L S I などが構成可能であり、半導体基板と圧電体薄膜との組み合わせでは、S A W 素子、コンボルバ、コリメータ、メモリ素子、イメージスキャナ、薄膜バルク共振器、フィルタなどが構成可能である。

【0 0 0 3】これらの機能膜を用いた半導体デバイスにおいて、最適なデバイス特性を実現し、かつその再現性を確保するためには、半導体基板として単結晶を用いることが好ましい。多結晶では粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは機能膜についても同様であり、機能膜は単結晶にできるだけ近いエピタキシャル膜であることが望まれている。

【0 0 0 4】応用的に価値のある主な圧電体の結晶構造は、Z n O、A l N に代表されるようにウルツァイト型をとっている。ウルツァイト型化合物のエピタキシャル成長は、基板材料の結晶方位に大きく依存するので、立方晶である S i 単結晶基板上に直接エピタキシャル成長させることは難しい。

【0 0 0 5】また、Z n O 薄膜を S i 基板上に直接エピタキシャル成長させようとする、S i 基板表面に S i O<sub>2</sub> 層が形成されてしまう。S i 基板表面に S i O<sub>2</sub> 層が存在すると、Z n O 結晶が成長する際に S i 結晶の配列情報が伝達されなくなる。このため、成長した Z n O 薄膜は、c 軸配向の多結晶膜となってしまう。したがって、これまで S i 基板上に Z n O 薄膜をエピタキシャル成長させたという報告はない。

【0 0 0 6】A l N 薄膜を S i 基板上に直接エピタキシャル成長させようとする試みについては、いくつかの報告がある。例えば Jpn. J. Apl. Phys. vol. 20. L173 (1981) には、M O C V D（有機金属を用いた化学的気相成長）法を用い、S i 基板の温度を 1 2 6 0 °C とし A l N をエピタキシャル成長させたことが報告されている。また、G a N 系の発光素子用のバッファ層として A l N を用いた研究例が、いくつか報告されている。例えば電子通信

学会技術研究報告CPM92 1-13, P45 (1992) には、MOVPE (有機金属気相成長) 法により 1100℃ 以上でエピタキシャル成長できることが報告されている。

【0007】これらのいずれの場合においても、AlN 薄膜の成長温度は 1100℃ 以上と高い。AlN 薄膜を 1000℃ 以上で形成すると、AlN の構成要素である Al が Si 基板と反応してアルミニウムシリサイドを形成しやすい。したがって、形成温度が 1000℃ 以上となる場合には、アルミニウムシリサイドの生成を抑えるために細心の注意を払う必要がある。量産性および再現性が低くなってしまいう問題がある。

【0008】また、窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化インジウム (InN) または窒化アルミニウム・ガリウム (AlGaN) あるいはそれらの混晶等の III-V 族窒化物半導体からなる薄膜は、電界効果型トランジスタ、LED (発光ダイオード)、レーザーダイオード等の窒化物半導体装置に利用されており、特に最近では、例えば日経エレクトロニクス no. 674, p. 79 (1996) に示されるように、これら窒化物半導体層の積層構造を含み、青色、緑色等の短い波長の光を発光する LED が注目されている。

【0009】III-V 族窒化物半導体層、例えば GaN 薄膜を用いた半導体素子では、GaN 薄膜を形成するための基板として一般にサファイアが用いられている。しかし、サファイアは GaN と格子定数および熱膨張係数が大きく異なるため、基板と GaN との界面から GaN 側に転位が導入されたり、GaN 結晶が応力により変形を受けたりし、良質な結晶が得られないという問題がある。また、サファイア基板は劈開面を出して割ることが難しく、レーザーダイオードを作製する場合に端面の形成が難しいという問題がある。また、サファイア基板は Si 等の半導体基板と比べると高価であり、表面平坦性が悪いなどの問題もある。さらに、サファイア基板には、導電性がないという問題もある。

【0010】一方、Si も、GaN に対し格子定数差、熱膨張係数差、格子構造の差が大きいため、Si 単結晶基板の上に良質な GaN 薄膜を形成することは困難である。

【0011】GaN 等の窒化物半導体からなる薄膜の結晶性を向上させるための提案として、例えば、特開平 9-45960 号公報には、サファイア基板や Si 基板上に ZnO バッファ層を介して InGaAlN 層を設けることが記載されている。同公報では、Si 基板上に ZnO バッファ層をスパッタ法等により直接形成している。しかし、本発明者らの実験では、前述したように、Si 基板上に ZnO バッファ層を単結晶膜 (本明細書におけるエピタキシャル膜) として形成することは実質的に不可能であり、結晶性および表面性に優れた膜とすることができないことがわかった。このため、このような ZnO バッファ層上には、良好な結晶性を有する窒化物半導

体層を形成することはできない。

【0012】また、特開平 8-264894 号公報には、Si や SiC 基板上に、 $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層および  $\text{Mg}_t\text{Ca}_{3-t}\text{N}_2$  ( $0 \leq t \leq 3$ ) 層の少なくとも一方を形成し、この上に  $\text{Ga}_y\text{In}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{N}$  ( $0 \leq y, z \leq 1$ ) 層を形成した半導体素子が記載されている。同公報では、表面の平坦性が高い Si や SiC 等を用いることができ、かつ良質の GaInAlN 層を形成できることを効果としている。しかし、本発明者らの実験によれば、Si 基板上に形成した  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  層や  $\text{Mg}_t\text{Ca}_{3-t}\text{N}_2$  層は、結晶性および表面性が不十分であることがわかった。このため、これらの層の上には、良好な結晶性を有する窒化物半導体層を形成することはできない。

【0013】また、Si 基板上に GaN 薄膜を形成する際に、バッファ層として AlN 薄膜や SiC 薄膜を利用することも知られている [J. Cryst. Growth 128, 391 (1993) および J. Cryst. Growth 115, 634 (1991)]。しかし、本発明者らの実験によれば、Si 基板上に直接形成した AlN 薄膜や SiC 薄膜は、結晶性および表面性が不十分であることがわかった。このため、これらの薄膜の上には、良好な結晶性を有する窒化物半導体層を形成することはできない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Si 基板上に、半導体膜等の機能膜として、あるいはこのような機能膜の下地としての使用が可能な、ウルツァイト型の結晶構造をもつエピタキシャル膜が存在する電子デバイス用基板を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1) ~ (6) のいずれかの構成により達成される。

(1) 少なくとも表面が Si 単結晶からなる基板の表面に、バッファ層を介して表面層を有し、前記バッファ層が、酸化物バッファ層および/または窒化物バッファ層から構成されており、前記酸化物バッファ層が、希土類元素 (Sc および Y を含む) の酸化物および/または酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜である R-Zr 系酸化物薄膜を含むか、A [A は、希土類元素 (Sc および Y を含む) である]、Mn および O を主成分とし、六方晶  $\text{YMnO}_3$  型の結晶構造を有するエピタキシャル膜である  $\text{AMnO}_3$  系薄膜を含むか、Al および O を主成分とするエピタキシャル膜である  $\text{AlO}_x$  系薄膜を含むか、前記 R-Zr 系酸化物薄膜と、前記  $\text{AMnO}_3$  系薄膜および/または前記  $\text{AlO}_x$  系薄膜とを含むものであり、前記窒化物バッファ層が、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムの少なくとも 1 種を主成分とするエピタキシャル膜である NaCl 型窒化物薄膜を含むものであり、前記表面層が、ウルツァイト型結晶構造を有する酸化物エピタキシャル

膜および／またはウルツァイト型結晶構造を有する窒化物エピタキシャル膜を含むものである電子デバイス用基板。

(2) 前記表面層が、Al、GaおよびInから選択される少なくとも1種とNとを主成分とするAlGaInN系薄膜を含むか、酸化亜鉛を主成分とするZnO系薄膜を含むか、前記AlGaInN系薄膜および前記ZnO系薄膜を含む上記(1)の電子デバイス用基板。

(3) 前記AlGaInN系薄膜が半導体である上記(2)の電子デバイス用基板。

(4) 前記基板がSi(100)面を表面に有するものであり、前記基板のSi(110)面と前記表面層の(1-100)面とが平行である上記(1)～(3)のいずれかの電子デバイス用基板。

(5) 前記表面層上、前記表面層中、前記バッファ層と前記表面層との間、または前記バッファ層中に金属薄膜を有し、この金属薄膜が、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種を主成分とするエピタキシャル膜である上記(1)～(4)のいずれかの電子デバイス用基板。

(6) 前記金属薄膜の(111)面または(0001)面が基板表面と平行に配向している上記(5)の電子デバイス用基板。

【0016】

【作用および効果】ウルツァイト型化合物からなる薄膜を、Si基板上に直接エピタキシャル成長させようとする、Si基板表面は非常に反応性に富むためにエピタキシャル成長前に不要な化合物が形成され、これがウルツァイト型化合物のエピタキシャル成長を妨げる。例えばウルツァイト型化合物としてZnOを用いる場合、ZnOがエピタキシャル成長する前に、Si表面に非晶質のSiO<sub>2</sub>層が薄く形成され、ZnOのエピタキシャル成長を妨げる。また、ウルツァイト型化合物としてAlN等の窒化物を用いる場合、窒化物が成長する前に、Si表面に非晶質のSiN層が薄く形成され、目標とする窒化物のエピタキシャル成長を妨げる。

【0017】そこで、本発明では、Si表面を有する基板上にバッファ層を設け、このバッファ層上にウルツァイト型化合物薄膜(表面層)を形成する。バッファ層には、上記したAMnO<sub>3</sub>系薄膜、R-Zr系酸化物薄膜、AlO<sub>x</sub>系薄膜、NaCl型窒化物薄膜を用いる。このバッファ層は、Si基板上に、高結晶性かつ表面平坦性に優れる薄膜として形成することが可能である。そして、上記バッファ層を構成する材料は、ウルツァイト型化合物と結晶構造および格子定数が共に近似しているため、上記バッファ層を介することにより、上記ZnO系薄膜や上記AlGaInN系薄膜などのウルツァイト型の結晶構造をもつ薄膜を、Si基板上にエピタキシャル膜として形成することが可能となる。

【0018】したがって、本発明によれば、品質の高い

大径の単結晶が容易に得られ、しかも単結晶の中でも極めて安価なSi基板上に、ウルツァイト型化合物からなるエピタキシャル膜が存在する電子デバイス用基板を得ることができる。ZnO、AlN、GaN、InN等のウルツァイト型化合物は圧電性を示すので、本発明の電子デバイス用基板は、SAW素子、コンボルバ、薄膜バルク共振器、各種フィルタ、レゾネータに適用できる。また、表面層の上に窒化物半導体層を形成するか、表面層自体を窒化物半導体層とすることにより、LEDやレーザーダイオードに適用される窒化物半導体装置を構成することができる。Si単結晶基板は劈開しやすいため、本発明の電子デバイス用基板は、レーザーダイオード等のレーザー素子への応用に特に適している。

【0019】また、本発明では、Si(111)基板だけでなくSi(100)基板を用いた場合でも、結晶性が良好で表面が平坦なウルツァイト型化合物薄膜を形成できるため、Si(100)基板の使用が可能である。Siは(110)面が劈開性を示し、また、本発明では、Si(100)基板とウルツァイト型化合物薄膜との面方位の関係を、Si(100)//ウルツァイト型化合物(0001)かつSi(110)//ウルツァイト型化合物(1-100)とすることが可能なので、基板とウルツァイト型化合物薄膜とで劈開面を一致させることができ、例えばレーザー素子に適用する場合に有利である。なお、(1-100)における「-1」は、上線を付した1を意味する。

【0020】本発明で用いるSi単結晶基板は、サファイア基板やSiC単結晶基板に比べ安価であるため、安価な電子デバイス用基板が実現できる。

【0021】本発明において、半導体化したウルツァイト型窒化物を表面層に用いれば、窒化物半導体薄膜を有する半導体基板を提供できる。

【0022】本発明の電子デバイス用基板は、LEDやレーザーダイオードのほか、前述したように、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導トランジスタ、電磁波センサ、超伝導配線LSI、SAW素子、コンボルバ、コリメータ、メモリ素子、イメージスキャナ、薄膜バルク共振器、各種フィルタなどの様々なデバイスに適用可能である。

【0023】本発明では、バッファ層の上や中、および表面層の上や中に、高結晶性かつ表面平坦性の良好な金属薄膜を形成することができる。しかも、この金属薄膜上に形成したバッファ層やウルツァイト型化合物薄膜は、エピタキシャル膜となる。この金属薄膜は電極層や反射層として利用できるので、本発明では、電子デバイス用基板に、特性低下を招くことなく電極層や反射層を組み込むことができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

て詳細に説明する。

【0025】本発明の電子デバイス用基板は、少なくとも表面がSi単結晶である基板表面上にバッファ層を有し、このバッファ層上に、表面層を有する。バッファ層は、 $\text{AMnO}_3$ 系薄膜、 $\text{R-Zr}$ 系酸化物薄膜、 $\text{AlO}_x$ 系薄膜および $\text{NaCl}$ 型窒化物薄膜から選択され、表面層は、 $\text{AlGaInN}$ 系薄膜や $\text{ZnO}$ 系薄膜などのウルツァイト型化合物薄膜から選択される。また、表面層の上もしくは中、バッファ層と表面層との間、またはバッファ層中には、必要に応じて金属薄膜が設けられる。各薄膜の詳細については、後に説明する。

【0026】本発明の電子デバイス用基板の構成例を、図1の(a)～(e)に示す。図1(a)に示す電子デバイス用基板20は、Si単結晶基板2上に、バッファ層21と表面層22とをこの順で有する。図1(b)に示す電子デバイス用基板20は、表面層22上に金属薄膜23を有するほかは図1(a)に示すものと同様である。図1(c)に示す電子デバイス用基板20は、表面層22中に金属薄膜23を有するほかは図1(a)に示すものと同様である。図1(d)に示す電子デバイス用基板20は、バッファ層21と表面層22との間に金属薄膜23を有するほかは図1(a)に示すものと同様である。図1(e)に示す電子デバイス用基板20は、バッファ層21中に金属薄膜23を有するほかは図1(a)に示すものと同様である。

【0027】バッファ層21が、2種以上の薄膜からなる積層構造である場合、各薄膜の積層順は特に限定されないが、 $\text{R-Zr}$ 系酸化物薄膜を含む場合には、 $\text{R-Zr}$ 系酸化物薄膜を基板側に設けることが好ましい。なお、図1(c)の表面層や図1(e)のバッファ層のように金属薄膜を挟んで2層に分かれた構成とする場合、上下の層の組成は同一であってもよく、異なってもよい。

【0028】本発明では、このように、Si単結晶基板上にウルツァイト型化合物薄膜を形成するに際し、両者の間に所定のバッファ層を介在させる。以下、バッファ層として前記各薄膜を用いる理由を説明する。

【0029】2層の薄膜を連続して形成する場合、下地となる薄膜（以下、下地薄膜という）とその上に成長する薄膜（以下、成長薄膜という）との間の格子の不整合度は、ミスマッチ度で表される。例えば、下地薄膜構成材料のバルク体の格子定数を $d_{\text{sub}}$ とし、成長薄膜構成材料のバルク体の格子定数を $d_{\text{epi}}$ とすれば、ミスマッチ度 $\delta$ （単位：%）は、

$$\delta (\%) = [(d_{\text{epi}} - d_{\text{sub}}) / d_{\text{sub}}] \times 100$$

で表される。成長薄膜の格子定数が下地薄膜のそれより大きければ、 $\delta$ は正の値となる。一方、 $\delta$ が負の場合、下地薄膜の格子定数が成長薄膜のそれよりも大きいことになる。 $\delta = 0$ である場合には、下地薄膜と成長薄膜との格子が一致している、すなわち格子が完全に整合して

いることになる。 $\delta$ の符号にかかわらず、 $\delta$ の値が大きいほど格子不整合度が大きく、格子不整合に起因する歪みや欠陥等が結晶に導入されやすくなるので、好ましくない。

【0030】 $\text{AlN}$ 薄膜等のウルツァイト型化合物薄膜をSi基板上に直接形成する場合、エピタキシャル成長時の両結晶の関係は、 $\text{Si} [111] // \text{AlN} [0001]$ とすると、 $\text{Si} (111)$ 面内の格子定数は $0.384 \text{ nm}$ 、 $\text{AlN} (0001)$ 面内の格子定数（a軸の格子定数）は $0.311 \text{ nm}$ なので、ミスマッチ度 $\delta$ は $-19.0\%$ と大きくなる。

【0031】これに対し、本発明におけるバッファ層として $\text{R-Zr}$ 系酸化物薄膜、例えば $\text{YSZ} (\text{ZrO}_2$ にYを添加した安定化ジルコニア)薄膜を用いる場合、 $\text{YSZ}$ 結晶は、通常、立方晶であり、そのa軸の格子定数は $0.520 \text{ nm}$ なので、図2に示すように $\text{YSZ} (111)$ 面内の格子定数は $0.368 \text{ nm}$ となり、 $\text{YSZ} (111)$ 面内の格子が $\text{AlN} (0001)$ 面内の格子と整合して、そのときの $\delta$ は $-15.5\%$ となる。したがって、Si基板上に $\text{YSZ}$ 薄膜からなるバッファ層を設けることにより、Si基板上に $\text{AlN}$ 薄膜を直接形成した場合に対しミスマッチ度が改善され、 $\text{AlN}$ 薄膜をエピタキシャル膜として形成することが可能となる。

【0032】また、バッファ層として上記 $\text{YSZ}$ を用い、ウルツァイト型化合物薄膜として $\text{GaN}$ 薄膜を用いる場合、 $\text{YSZ} (111)$ 面内の格子と $\text{GaN} (0001)$ 面内の格子（格子定数 $0.319 \text{ nm}$ ）とが整合し、そのときの $\delta$ は $-13.3\%$ と小さくなる。

【0033】また、 $\text{YSZ}$ に替えて $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を用いれば、 $(111)$ 面内の格子定数はそれぞれ $0.3679 \text{ nm}$ 、 $0.3674 \text{ nm}$ 、 $0.3481 \text{ nm}$ となり、 $\text{GaN} (0001)$ 面とのマッチングはさらに良好となる。

【0034】また、 $\text{YSZ}$ に替えて $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ を用いれば、 $(111)$ 面内の格子定数はそれぞれ $0.300 \text{ nm}$ 、 $0.326 \text{ nm}$ となり、 $\text{GaN} (0001)$ 面とのミスマッチ度はそれぞれ $+6.33\%$ 、 $-2.15\%$ と極めて小さくなる。

【0035】また、ウルツァイト型化合物薄膜として上記 $\text{GaN}$ 薄膜を用い、バッファ層として $\text{AMnO}_3$ 系薄膜、例えば $\text{HoMnO}_3$ 薄膜を用いると、 $\text{HoMnO}_3 (0001)$ 面内の格子定数は $0.614 \text{ nm}$ であり、この格子は $1/2$ で $\text{GaN} (0001)$ 面内の格子と整合し、そのときの $\delta$ は $+3.91\%$ と極めて小さくなる。

【0036】本発明の電子デバイス用基板を利用した窒化物半導体装置では、表面層の上に、窒化物半導体層やその下地となる窒化物層が形成される。これらの窒化物層は、一般に $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) で表される組成をもつウルツァイト型結

晶から構成されるので、表面層との間で格子整合性が極めて良好となる。具体的には、表面層として用いられる ZnO 系薄膜および AlGaInN 系薄膜の構成材料、例えば ZnO 結晶および AlN 結晶では、(0001) 面内の格子定数がそれぞれ 0.325 nm および 0.311 nm であり、窒化物半導体層またはその下地層に GaN を用いる場合には、表面層の (0001) 面内の格子が GaN (0001) 面内の格子と整合し、そのときの  $\delta$  は ZnO では -1.85%、AlN では +2.57% と極めて小さくなる。

【0037】また、金属薄膜の構成材料、例えば Pt 結晶では、(111) 面内の格子定数が 0.554 nm である。この格子は 1/2 で GaN (0001) 面内の格子と整合し、そのときの  $\delta$  は +15.1% と小さいので、表面層の下や上に金属薄膜を設けても、電子デバイス用基板表面の結晶性はほとんど乱れない。

【0038】また、組成の異なる 2 種以上の薄膜の積層体からなるバッファ層、および、厚さ方向で組成が徐々に変化する傾斜構造膜であるバッファ層では、バッファ層最表面の結晶格子と、ウルツァイト型化合物からなる表面層の結晶格子のミスフィットをさらに小さくすることが可能なので、結晶性のより高い表面層の形成が可能となる。例えば (111) 配向の YSZ からなるバッファ層上に (0001) 配向の AlN からなる表面層を形成した場合の  $\delta$  は、上記したように -15.5% であるが、バッファ層を YSZ 薄膜と ZrN 薄膜 (NaCl 型窒化物薄膜) との積層構造として、AlN 薄膜に ZrN 薄膜が接する構成とすることにより、 $\delta$  をより小さくすることができる。ZrN の a 軸の格子定数は 0.461 nm なので、ZrN 膜における (111) 面内の格子定数は、 $(2^{1/2} \times 0.461) / 2 = 0.326$  nm である。この格子は AlN (0001) 面内の格子と整合し、そのときの  $\delta$  は -4.6% となるので、ミスマッチ度を大きく改善することができる。

【0039】バッファ層を積層構造とすることによる効果は、ミスマッチ度の改善に限らず、例えば、薄膜積層構造体全体の応力の減少や、電子デバイス用基板の特性改善 (温度特性の改善等) などが挙げられる。

【0040】このように本発明では、Si 基板上に所定のバッファ層を介してウルツァイト型化合物薄膜を形成することにより、Si 基板上に直接ウルツァイト型化合物薄膜を形成した場合に比べ格子不整合度が小さくなるので、結晶性の高いウルツァイト型化合物からなる表面層を形成することができる。

【0041】次に、本発明の電子デバイス用基板を構成する基板および各薄膜の構成について詳細に説明する。

#### 【0042】基板

基板には、Si 単結晶を表面に有するものを用いる。基板表面は、Si 単結晶の (111) 面または (100) 面から構成されていることが好ましく、特に (111)

面から構成されていることが好ましい。また、条件によっては基板上に形成される各種薄膜にクラックが生じる場合があるが、基板の厚さを好ましくは 10~100  $\mu$ m 程度、より好ましくは 25~75  $\mu$ m 程度と薄くすることにより、このようなクラックの発生を抑えることができる。

#### 【0043】バッファ層

結晶性の高い表面層を形成するためには、バッファ層は、結晶性および表面平坦性に優れるものであることが好ましい。具体的には、バッファ層を構成する薄膜は、X線回折による (111) 面の反射のロックンガープの半値幅が 1.50° 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。また、バッファ層を構成する薄膜の表面性を、AFM (原子間力顕微鏡) により測定される表面粗さ  $R_z$  (十点平均粗さ、基準長さ 500 nm) で表したとき、 $R_z$  は、好ましくは 2 nm 以下、より好ましくは 0.60 nm 以下である。なお、このような表面粗さは、表面の好ましくは 80% 以上、より好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 95% 以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、基板全面にわたって薄膜を形成したときに、面積 10 cm<sup>2</sup> 以上の領域にわたって平均に分布した任意の 10 箇所以上を測定しての値である。本明細書において、薄膜表面の例えば 80% 以上で  $R_z$  が 2 nm 以下であるとは、上記のように 10 箇所以上を測定したときにその 80% 以上の箇所で  $R_z$  が 2 nm 以下であることを意味する。なお、表面粗さ  $R_z$  は、JIS B 0610 に規定されている。

【0044】バッファ層を構成する薄膜におけるロックンガープの半値幅および  $R_z$  の下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロックンガープの半値幅の下限値は、一般に 0.7° 程度、特に 0.4° 程度、上記  $R_z$  の下限値は 0.10 nm 程度である。

【0045】なお、バッファ層を構成する薄膜の RHEED 像がストリークであって、しかもシャープである場合、その薄膜は結晶性および表面平坦性が優れていることになる。このことは、表面層や金属薄膜など他の薄膜についても同様である。

【0046】次に、バッファ層を構成する各薄膜について、具体的に説明する。

#### 【0047】AMnO<sub>3</sub>系薄膜

AMnO<sub>3</sub>系薄膜は、六方晶 YMnO<sub>3</sub> 型の結晶構造を有し、主成分が A [A は、希土類元素 (Sc および Y を含む) である]、Mn および O であり、基板表面と平行に c 面が配向している薄膜である。

【0048】AMnO<sub>3</sub>系薄膜を構成する AMnO<sub>3</sub>系材料において、原子比 A/Mn は、好ましくは 0.8~1.2、より好ましくは 0.9~1.1 である。A/Mn をこの範囲とすることにより、AMnO<sub>3</sub>系薄膜の結晶性および表面性が良好となる。AMnO<sub>3</sub>系薄膜は、その上に良質の窒化物薄膜を形成するためのバッファ層



であるため、高結晶性でかつ表面性に優れることが要求される。なお、 $\text{AMnO}_3$ 系材料には、通常、酸素欠陥または過剰な酸素が存在するので、Mnに対するOの比率は、通常、2.7～3.3程度である。

【0049】 $\text{AMnO}_3$ 系材料には、六方晶系の結晶構造を持つものと斜方晶系の結晶構造を持つものがあるが、本発明では、六方晶系の $\text{AMnO}_3$ 系材料を用いる。本発明では六方晶系の $\text{GaInAlN}$ 系窒化物薄膜を形成する必要があるため、格子を整合するためには、 $\text{AMnO}_3$ 系薄膜も六方晶系の結晶材料から構成する必要がある。

【0050】 $\text{AMnO}_3$ 系材料におけるAとしては、例えばY、Ho、Er、Yb、TmおよびLuの少なくとも1種が好ましい。すなわち、 $\text{AMnO}_3$ 系材料として、Aの異なる2種以上の $\text{AMnO}_3$ を含む固溶体を用いてもよい。

【0051】 $\text{AMnO}_3$ 系薄膜は、基板と平行にc面が配向した薄膜、すなわち(0001)配向膜であり、好ましくはc面単一配向膜、より好ましくはエピタキシャル膜である。単一配向膜は、結晶性および表面性が良好であるため好ましく、エピタキシャル膜は、結晶性および表面性がさらに優れるので、より好ましい。

【0052】なお、本明細書における単一配向膜とは、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。例えば、(0001)単一配向膜、すなわちc面単一配向膜は、膜の $2\theta-\theta$ X線回折で(000L)面以外の反射ピークの強度が、(000L)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下の膜である。なお、本明細書において(000L)は、(0001)や(0002)などの等価な面を総称する表示である。また、例えば(111)単一配向膜は、(LLL)面以外の反射ピークの強度が、(LLL)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下の膜である。なお、(LLL)は、(111)や(222)などの等価な面を総称する表示である。

【0053】また、本明細書におけるエピタキシャル膜とは、上記単一配向膜において、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およびZ軸方向にともに揃って配向しているものである。このような配向は、RHEED評価でスポットまたはストリークパターンを示すことで確認できる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction)であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0054】 $\text{AMnO}_3$ 系薄膜の厚さは、好ましくは1～1000nm、より好ましくは3～50nmである。 $\text{AMnO}_3$ 系薄膜が薄すぎると、均質な連続膜とすることが困難となり、厚すぎると、優れた表面性が得られにくく

なる。

#### 【0055】R-Zr系酸化物薄膜

R-Zr系酸化物薄膜は、単独でバッファ層として用いてもよく、他の酸化物バッファ層( $\text{AMnO}_3$ 系薄膜、 $\text{AlO}_x$ 系薄膜)や窒化物バッファ層( $\text{NaCl}$ 型窒化物薄膜)と積層してバッファ層としてもよい。バッファ層を積層構造とする場合、R-Zr系酸化物薄膜は、バッファ層内の他の薄膜の下地層として設けることが好ましい。R-Zr系酸化物薄膜を下地層として設けることにより、前記他の薄膜の剥離を防ぐことができる。また、R-Zr系酸化物薄膜は、前記他の薄膜との格子整合性が良好であるため、特に、前記他の薄膜を比較的厚く形成する場合には、前記他の薄膜のエピタキシャル成長を助け、その結晶性向上に寄与する。ただし、前記他の薄膜が比較的薄い場合には、R-Zr系酸化物薄膜を設けなくても、前記他の薄膜の結晶性は良好となる。

【0056】R-Zr系酸化物薄膜は、希土類元素(ScおよびYを含む)の酸化物および/または酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜である。

【0057】希土類元素の酸化物は、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ または $\text{Lu}_2\text{O}_3$ から構成されることが好ましく、前述した格子定数のマッチングを考慮すると、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ または $\text{Lu}_2\text{O}_3$ から構成されることがより好ましい。なお、希土類元素の酸化物は、これらから選択される2種以上の酸化物の固溶体から構成されていてもよい。希土類元素を2種以上含むとき、その比率は任意である。なお、これらの酸化物は、化学量論組成から偏倚していてもよい。

【0058】酸化ジルコニウムは、組成が実質的にZrO<sub>2</sub>であることが好ましいが、化学量論組成から偏倚していてもよい。

【0059】R-Zr系酸化物薄膜が希土類元素酸化物と酸化ジルコニウムとの固溶体である場合、固溶比率は任意である。ただし、表面平坦性を良好にするためには、R-Zr系酸化物薄膜を、実質的に希土類元素酸化物から構成するか、実質的に酸化ジルコニウムから構成することが好ましい。また、酸化ジルコニウムを主成分とする場合、酸化ジルコニウムの純度が高いほど絶縁抵抗も高くなり、リーク電流も小さくなることから、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。酸化ジルコニウムを主成分とする場合には、薄膜中の酸素を除く構成元素中におけるZrの比率は、好ましくは93mol%超、より好ましくは95mol%以上、さらに好ましくは98mol%以上、最も好ましくは99.5mol%以上である。高純度の酸化ジルコニウム薄膜において、酸素およびZrを除く構成元素は、通常、希土類元素やPなどである。なお、Zrの比率の上限は、現在のところ99.99mol%程度である。また、現在の高純度化技術ではZrO<sub>2</sub>とHf

O<sub>2</sub>との分離は難しいので、ZrO<sub>2</sub>の純度は、通常、Zr+Hfでの純度を指している。したがって、本明細書におけるZrO<sub>2</sub>の純度は、HfとZrとを同元素とみなして算出された値であるが、HfO<sub>2</sub>は本発明におけるR-Zr系酸化物薄膜においてZrO<sub>2</sub>と全く同様に機能するため、問題はない。

【0060】R-Zr系酸化物薄膜には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、CaやMgなどのアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホールが減少し、リークを抑制することができる。また、AlおよびSiは、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移元素は、膜中において不純物による準位（トラップ準位）を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0061】R-Zr系酸化物薄膜は、AMnO<sub>3</sub>系薄膜または表面層に対し格子定数のマッチングが良好である必要があり、AMnO<sub>3</sub>系材料および表面層構成材料はいずれも六方晶系の結晶から構成されるため、R-Zr系酸化物薄膜は、(111)配向のエピタキシャル膜から構成されることが好ましい。ただし、後述する金属薄膜は、下地となる薄膜が(001)配向であっても

(111)配向となるため、R-Zr系酸化物薄膜上に金属薄膜を設ける場合には、R-Zr系酸化物薄膜が(001)配向の薄膜であってもよい。

【0062】R-Zr系酸化物薄膜のうち希土類元素酸化物薄膜は、Si(111)基板上に形成する場合でもSi(100)基板上に形成する場合でも(111)配向となる。なお、Si(100)基板上に形成する場合には、希土類元素酸化物薄膜をPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成することが好ましい。Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成することにより、結晶性の高い薄膜が得られる。一方、R-Zr系酸化物薄膜のうち酸化ジルコニウム薄膜は、Si(111)基板上では(111)配向となるが、Si(100)基板上では(001)配向となる。

【0063】R-Zr系酸化物薄膜の好ましい厚さは用途によって異なるが、好ましくは5～500nm、より好ましくは10～50nmである。R-Zr系酸化物薄膜は、その結晶性、表面性、絶縁性を損なわない程度に薄いことが好ましいが、R-Zr系酸化物薄膜を絶縁層として用いる場合には、10～500nm程度のものが好ましい。

【0064】なお、R-Zr系酸化物薄膜は、組成の異なる2種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚さ方向において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であってもよい。

#### 【0065】AlO<sub>x</sub>系薄膜

AlO<sub>x</sub>系薄膜は、AlおよびOを主成分とするエピタキシャル膜である。AlO<sub>x</sub>系薄膜は、X線回折による分析からγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型構造をとるときにパッファ層と

しての効果が得られると考えられる。xの値は、通常、1.0～1.7であることが好ましい。

【0066】なお、AlO<sub>x</sub>系薄膜は、Si(111)基板上に直接形成するか、(111)配向の酸化物パッファ層の上に形成する。いずれの場合も、AlO<sub>x</sub>系薄膜は(111)配向のエピタキシャル膜となる。

【0067】AlO<sub>x</sub>系薄膜の厚さは、好ましくは5～500nm、より好ましくは5～20nmである。AlO<sub>x</sub>系薄膜は、その結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。

【0068】なお、AlO<sub>x</sub>系薄膜は、組成の異なる2種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚さ方向において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であってもよい。

#### 【0069】NaCl型窒化物薄膜

NaCl型窒化物薄膜は、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムから選択される1種から構成されるか、これらの2種以上を含む固溶体から構成されるエピタキシャル膜である。

【0070】NaCl型窒化物薄膜が2種以上の窒化物の固溶体から構成される場合、窒化物の構成比率は任意である。なお、NaCl型窒化物薄膜に含まれる窒化物は、化学量論組成から偏倚していてもよい。

【0071】NaCl型窒化物薄膜は、その上に形成されるウルツァイト型化合物からなる表面層との間で、格子定数を好ましくマッチングさせることにより、結晶性の高い表面層を形成する役割を果たす。NaCl型窒化物薄膜に接して形成される表面層は六方晶なので、NaCl型窒化物薄膜は基板表面と平行に(111)面が配向したエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0072】なお、NaCl型窒化物薄膜は、Si(111)基板上に直接形成するか、(111)配向の酸化物パッファ層の上に形成する。いずれの場合も、NaCl型窒化物薄膜は(111)配向のエピタキシャル膜となる。

【0073】NaCl型窒化物薄膜の好ましい厚さは、好ましくは5～500nm、より好ましくは10～50nmである。NaCl型窒化物薄膜は、その結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。

【0074】なお、NaCl型窒化物薄膜は、組成の異なる2種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚さ方向において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であってもよい。

#### 【0075】表面層

表面層は、ウルツァイト型の結晶構造を有する化合物から構成されるエピタキシャル膜であり、好ましくは、基板表面と平行に(0001)面が配向したものである。

【0076】本発明では、表面にSi(100)面を有する基板と、前述した(111)配向のR-Zr系酸化物薄膜等のパッファ層や後述する(111)配向の金属



薄膜とを利用することにより、基板と表面層との間における結晶格子の関係を、 $\text{Si}(100)//\text{ウルツァイト型化合物}(0001)$ かつ $\text{Si}(110)//\text{ウルツァイト型化合物}(1-100)$ とすることができる。したがって、本発明は、結晶の劈開を利用して製造されるデバイスへの応用に特に適する。

【0077】高特性の電子デバイス用基板を製造するためには、表面層が結晶性および表面平坦性に優れるものであることが好ましい。具体的には、表面層は、X線回折における $(0001)$ 面の反射のロッキングカーブの半値幅が $2.50^\circ$ 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。また、表面層の表面性を、AFM（原子間力顕微鏡）により測定される表面粗さ $R_z$ （十点平均粗さ、基準長さ $500\text{nm}$ ）で表したとき、 $R_z$ は、好ましくは $20\text{nm}$ 以下、より好ましくは $10\text{nm}$ 以下である。なお、このような表面粗さは、表面の好ましくは $80\%$ 以上、より好ましくは $90\%$ 以上、さらに好ましくは $95\%$ 以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、基板全面にわたって表面層を形成したときに、面積 $10\text{cm}^2$ 以上の領域にわたって平均に分布した任意の $10$ 箇所以上を測定しての値である。

【0078】表面層におけるロッキングカーブの半値幅および $R_z$ の下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロッキングカーブの半値幅の下限値は、一般に $1.7^\circ$ 程度、特に $1.0^\circ$ 程度、上記 $R_z$ の下限値は $0.10\text{nm}$ 程度である。

【0079】なお、表面層の表面を研磨して、平坦性を向上させてもよい。研磨には、アルカリ溶液等を用いる化学的研磨、コロイダルシリカ等を用いる機械的研磨、化学的研磨と機械的研磨との併用などを利用すればよい。このような研磨は、表面層以外の各層に対して行ってもよい。

【0080】表面層の厚さは、好ましくは $5\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ である。表面層が薄すぎると、用途によっては高特性の電子デバイス用基板が得られなくなる。一方、表面層が厚すぎると、生産性が低くなる。なお、本発明の電子デバイス用基板をSAW素子用の基板に適用する場合、表面層を伝搬する弾性表面波が伝搬速度の遅いSi基板の影響を受けないように、表面層の厚さを $3\mu\text{m}$ 程度以上とすることが好ましい。

【0081】表面層は、組成の異なる2種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚さ方向において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であってもよい。

【0082】表面層の組成は特に限定されず、目的とする電子デバイス用基板に必要な特性が得られるように適宜決定すればよい。例えば、組成によって格子定数および熱膨張係数を調整することが可能なので、電子デバイス用基板上に形成する薄膜の格子定数や熱膨張係数に応じた組成を選択すればよい。ただし、好ましくは、以下

に説明するAlGaInN系薄膜またはZnO系薄膜から表面層を構成する。

#### 【0083】AlGaInN系薄膜

AlGaInN系薄膜は、Al、GaおよびInから選択される少なくとも1種とNとを主成分とし、ウルツァイト型の結晶構造を有するエピタキシャル膜である。

【0084】AlGaInN系薄膜の組成は特に限定されないが、実質的に $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0\leq x\leq 1$ ,  $0\leq x+y\leq 1$ ) で表される組成を有することが好ましい。

【0085】AlGaInN系薄膜は、n型やp型の半導体膜としてもよい。半導体化した場合には、後述する窒化物半導体装置の一部として利用することができる。半導体化を行う場合には、例えばSiやMgなど、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ の半導体化において公知のドーピング元素を添加すればよい。また、P-N接合やダブルヘテロ接合をもつように多層化した構成としてもよい。

#### 【0086】ZnO系薄膜

ZnO系薄膜は、酸化亜鉛を主成分とし、好ましくは実質的にZnOから構成される。

#### 【0087】金属薄膜

金属薄膜を設ける理由は、以下の通りである。本発明の電子デバイス用基板において、金属薄膜は主に電極として機能する。ZnOやAlNなどのウルツァイト型化合物薄膜を機能膜として利用した電子部品、たとえば、光変調器、薄膜バルク共振器などでは、機能膜の厚さ方向に電界を印加することにより、部品としての諸機能が発現する。このような用途では、機能膜の下側に電極が必要となる。また、LEDやレーザーダイオード等の発光素子では、高輝度化が重要である。半導体薄膜の高品質化によっても高輝度化は達成可能であるが、素子中に発光光を反射する機能を設ければ、高輝度化を容易に達成できることがある。例えば、反射層として働く薄膜を素子中の適当な位置に配置して、素子外部への発光の放出を助長することが可能である。本発明における金属薄膜は、このような反射層として機能させることができる。また、金属薄膜は、薄膜積層体中において応力を吸収する役割を果たすので、金属薄膜の上に形成される薄膜のクラック発生を防ぐ効果も示す。

【0088】また、金属薄膜は、その上に形成される薄膜との間で格子定数を好ましくマッチングさせることにより、結晶性の高い薄膜を形成する役割を果たす。このためには、金属薄膜は上記したR-Zr系酸化物薄膜と同様に結晶性および表面平坦性に優れることが好ましい。

【0089】金属薄膜は、基本的に立方晶または六方晶から構成され、膜面と平行に $(111)$ 面または $(0001)$ 面が配向したエピタキシャル膜である。ただし、応力によって結晶が変形して、正方晶など、立方晶や六方晶からずれた結晶となることもある。なお、 $(11$

1) 配向の金属薄膜を形成するためには、その下に設ける R-Zr 系酸化物薄膜は、(111) 配向であっても (001) 配向であってもよい。いずれの場合も、金属薄膜は (111) 配向となる。また、(0001) 配向の金属薄膜を形成するためには、通常、その下に設ける R-Zr 系酸化物薄膜を (111) 配向とすることが好ましいが、(001) 配向とした場合でも、金属薄膜を (0001) 配向とすることは可能である。

【0090】金属薄膜を設ける位置は特に限定されず、図 1 の (b)、(c) および (d) に示すように、表面層上、表面層中、バッファ層と表面層との間、バッファ層中のいずれであってもよく、適用される電子デバイスに依じて適宜決定すればよい。

【0091】金属薄膜は、Pt、Ir、Os、Re、Pd、Rh および Ru の少なくとも 1 種を主成分とすることが好ましく、これらの金属の単体またはこれらの金属を含む合金から構成されることが好ましい。なお、Pt、Ir、Pd および Rh は立方晶となり、Os、Re および Ru は六方晶となる。

【0092】金属薄膜の厚さは用途により異なるが、好ましくは 5~500nm、より好ましくは 50~150nm であり、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。より具体的には、反射鏡として十分に機能させるためには、厚さを 30nm 以上とすることが好ましく、100nm 以下の厚さで十分な反射能が得られる。また、電極として十分に機能させるためには、厚さを 50~500nm とすることが好ましい。

#### 【0093】窒化物半導体装置

本発明の電子デバイス用基板を窒化物半導体装置に適用する場合、窒化物からなる表面層を前述したように半導体化する構成とすることが好ましいが、必要に応じ、表面層上に窒化物半導体層を形成する構成としてもよい。そして、さらに電極などを付加して窒化物半導体装置を構成する。

【0094】窒化物からなる表面層上にさらに窒化物半導体層を設ける理由は、以下のとおりである。窒化物からなる表面層を形成する際に、基板温度が高いと成長核を均一に形成することが比較的難しくなるため、良好な表面性が得られにくくなる。一方、基板温度が低いと、成長核が均一に形成されても結晶性を良好とすることが比較的難しくなる。したがって、単一の窒化物薄膜からなる表面層において、良好な表面性と高結晶性とを両立させることが困難な場合には、窒化物からなる表面層を比較的低温で形成して下地とした後、その上に窒化物半導体層を比較的高温で形成すればよい。この場合において、表面層と窒化物半導体層とは組成が異なってもよく、同じであってもよい。

【0095】窒化物半導体層は、半導体化した AlGaInN 系薄膜と同様に形成することができる。

【0096】窒化物半導体層の厚さは、その機能によ

ても異なるが、通常、2nm~5μm 程度とする。

【0097】本発明の電子デバイス用基板を利用した窒化物半導体装置の用途は特に限定されず、窒化物半導体層の高結晶性および平坦性を利用した各種用途に好ましく適用できる。具体的には、例えば、1 層の窒化物半導体層上にショットキー電極を形成してショットキーダイオードを構成したり、複数の窒化物半導体層を設けて p-n 接合を形成し、ダイオード、トランジスタ、太陽電池等を構成したり、さらに活性層を設けて発光ダイオードを構成したり、共振構造としてレーザーダイオードを構成したりすることができる。

【0098】本発明の電子デバイス用基板を発光ダイオードに適用したときの構成例を、図 3 に示す。

【0099】図 3 に示す発光ダイオードは、本発明の電子デバイス用基板 20 の表面層 [(0001) 配向 GaN 薄膜] 上に、窒化物半導体層を含む膜構造体を形成したものである。この膜構造体は、電子デバイス用基板 20 側から、Si を高濃度ドープした n 型 GaN (0001) 成長膜からなる n 型コンタクト層 104、Si をドープした n 型 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N 膜からなる第 2 の n 型クラッド層 105、Si をドープした n 型 In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N 膜からなる第 1 の n 型クラッド層 106、ノンドープの In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N 膜からなる活性層 107、Mg をドープした p 型 In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N 膜からなる第 1 の p 型クラッド層 108、Mg をドープした p 型 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N 膜からなる第 2 の p 型クラッド層 109、Mg をドープした p 型 GaN 膜からなる p 型コンタクト層 110 を含む。

【0100】このような発光ダイオードを形成する際には、膜構造体中の p 型層の半導体特性を向上させるため、各層形成後にアニールすることが好ましい。アニール後、エッチングにより所定の位置の n 型コンタクト層を露出させ、また、p 型コンタクト層上には Au からなる正電極 111 を、n 型コンタクト層上には Al からなる負電極 112 を蒸着法等により形成した後、基板を素子単位に分離して、発光ダイオードとする。

#### 【0101】製造方法

本発明の電子デバイス用基板を製造するに際し、各薄膜の形成方法は特に限定されないが、バッファ層および金属薄膜の形成には、本出願人による特開平 8-109099 号公報に記載された方法に準じて蒸着法を用いることが好ましい。また、表面層の形成には、スパッタリング法、MOVPE (有機金属気相成長) 法または MBE (分子線エピタキシー) 法を用いることが好ましく、特に、スパッタリング法を用いることが好ましい。MOVPE 法では基板温度を 1000℃ 程度と高くする必要があるが、本発明者らの実験によれば、スパッタリング法では基板温度 600℃ 程度で高結晶性の表面層の形成が可能であり、さらに低温であっても、具体的には基板温度が 200℃ 以上であれば、結晶性の十分に良好な表面

層が形成できる。また、スパッタリング法はMOVPE法と異なり、薄膜の内部応力を多種類の条件、例えばガス圧、基板ターゲット間距離、入力パワーなどによって自在に制御できるので、内部応力を小さくすることが容易である。

【0102】バッファ層および表面層と、必要に応じて設けられる金属薄膜とからなる薄膜積層体が設けられる基板には、通常、Si単結晶ウエハを用いる。Si単結晶ウエハは、大面積化、例えば $10\text{cm}^2$ 以上の面積とすることが容易で、しかも単結晶としては極めて安価なので、本発明の電子デバイス用基板は製造コストを極めて低くすることができる。現状では2~8インチのSiウエハを用いた半導体プロセス、特に6インチタイプが主流であるが、本発明の電子デバイス用基板の製造に際してはこのような半導体プロセスが利用可能である。なお、マスク等を用いて、ウエハの一部だけに薄膜積層体を形成する構成としてもよい。

【0103】本発明の電子デバイス用基板では、基板表面、すなわちバッファ層形成面が浅く（例えば深さ5nm程度以下）酸化されて、 $\text{SiO}_2$ などの酸化層が形成されていることがある。このような酸化層は、薄膜積層体中に存在する酸化物中の酸素が基板表面に拡散することにより形成される。また、薄膜積層体形成時に、形成方法によっては基板表面が酸化されるが、このとき生じた酸化層が残留して上記酸化層となることもある。

#### 【0104】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0105】実施例1

1. Si(111)基板、  
2.  $\text{AlMnO}_3$ 系薄膜( $\text{HoMnO}_3$ 薄膜)、  
3. 表面層(GaN薄膜)  
の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板20を、以下の手順で作製した。

【0106】Si(111)基板には、表面が(111)面となるように切断して鏡面研磨したSi単結晶ウエハ(直径2インチの円形、厚さ $300\mu\text{m}$ )を用いた。研磨表面は、40%フッ化アンモニウム水溶液によりエッチング洗浄した。

【0107】次に、図4に示す蒸着装置1を用い、その真空槽1a内に設置された、回転軸4およびモータ5による回転機構と、ヒータ6による加熱機構とを備えた基板ホルダ3に、単結晶基板2を固定し、真空槽内を $10^{-6}\text{Torr}$ まで油拡散ポンプにより排気した。次に、基板洗浄面をSi酸化物により保護するために、まず、基板を20rpmで回転させ、酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給ノズル8から、酸素を基板付近に $25\text{cc/分}$ の割合で導入しながら、 $600^\circ\text{C}$ に加熱した。これにより熱酸化が生じて、基板表面に厚さ約1nmのSi酸化物層が形成された。

【0108】次いで、基板を $900^\circ\text{C}$ に加熱し、20rpmで回転させると共にノズルから酸素ガスを $25\text{cc/分}$ の割合で導入しながら、Mn蒸発部9と希土類元素蒸発部10とからそれぞれ金属Mnと金属Hoとを、 $\text{Ho/Mn}$ (原子比)が1.0となるように制御しながら蒸発させて、基板表面に供給した。これにより、前工程で形成したSi酸化物の還元と $\text{HoMnO}_3$ 膜の形成とを、続けて行った。この $\text{HoMnO}_3$ 薄膜の厚さは、15nmとした。

10 【0109】この $\text{HoMnO}_3$ 薄膜を、RHEEDにより評価した。図5に、この薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方法はSi基板の[110]方向とした。図5に示すように、薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。この完全にストリークであるパターンは、この $\text{HoMnO}_3$ 薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを表している。このパターンとX線回折による評価とから、この $\text{HoMnO}_3$ 薄膜が六方晶であって、c面配向のエピタキシャル膜であることが確認できた。また、この薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さ $R_z$ (基準長さ $L: 500\text{nm}$ )を測定したところ、平均で $0.50\text{nm}$ 、最大で $0.80\text{nm}$ 、最小で $0.08\text{nm}$ であり、分子レベルで平坦であることが確認された。

【0110】次に、 $\text{HoMnO}_3$ 薄膜を表面に有する基板を、 $900^\circ\text{C}$ に加熱しながら20rpmで回転させた。このとき、ECRラジカル窒素源から窒素ガスを $2.5\text{cc/分}$ の割合で基板近傍に導入しながら、金属Gaを蒸発源から蒸発させて基板表面に供給することにより、厚さ20nmのGaN薄膜を成長させ、電子デバイス用基板を得た。

【0111】このGaN薄膜を、RHEEDにより評価した。図6に、このGaN薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方法はSi基板の[110]方向とした。図6は、バッファ層である $\text{HoMnO}_3$ 薄膜上に、GaN薄膜がエピタキシャル成長していることを示している。また、このパターンとX線回折による評価とから、このGaN薄膜が六方晶であって、c面配向のエピタキシャル膜であることが確認できた。

#### 【0112】実施例2

実施例1で使用了Si単結晶基板を用いて、

1. Si(111)基板、
2. R-Zr系酸化物薄膜( $\text{ZrO}_2$ 薄膜)、
3.  $\text{AlMnO}_3$ 系薄膜( $\text{HoMnO}_3$ 薄膜)、
4. 表面層(GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

【0113】 $\text{ZrO}_2$ 薄膜の形成は、本出願人による特開平8-109099号公報に記載された方法に準じて、以下の手順で行った。

【0114】まず、実施例1と同様にして、基板表面に厚さ約1nmのSi酸化物層を形成した。

【0115】次いで、基板を900℃に加熱し、20rpmで回転させると共に、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、金属Zrを蒸発させて基板表面に供給した。これにより、前工程で形成したSi酸化物の還元とZrO<sub>2</sub>薄膜の形成とを行った。このZrO<sub>2</sub>薄膜の厚さは、10nmとした。

【0116】このZrO<sub>2</sub>薄膜についてX線回折を行ったところ、ZrO<sub>2</sub>の(111)ピークが明瞭に観察され、単一配向性の高結晶性の膜であることがわかった。この(111)反射のロッギングカーブの半値幅は0.7°(Si基板の反射を含む実測値)であり、配向性に優れることも確認できた。また、このZrO<sub>2</sub>薄膜を、RHEEDにより評価した。その結果、この薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであった。この完全にストリークであるパターンは、このZrO<sub>2</sub>薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを示している。また、この薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で0.80nm、最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、分子レベルで平坦であることが確認された。

【0117】なお、ZrO<sub>2</sub>薄膜に替えて希土類元素酸化物薄膜を形成し、同様に結晶性と表面性とを評価したところ、ZrO<sub>2</sub>薄膜と同等の結果が得られた。ただし、ZrO<sub>2</sub>と希土類元素酸化物との固溶体からなる薄膜を形成した場合には、表面性がやや悪くなった。また、ZrO<sub>2</sub>薄膜およびYSZ(Yにより安定化したジルコニウム)薄膜の抵抗率を測定した結果、ZrO<sub>2</sub>薄膜はYSZ薄膜に比べ5倍の高抵抗を示し、絶縁性に優れることが確認された。

【0118】次に、ZrO<sub>2</sub>薄膜上に、厚さを50nmとしたほかは実施例1と同様にしてHoMnO<sub>3</sub>薄膜を形成した。

【0119】このHoMnO<sub>3</sub>薄膜を、X線回折およびRHEEDにより評価した。この結果、この薄膜は六方晶でc面配向であり、かつエピタキシャル膜であることが確認された。

【0120】その後、実施例1と同様にしてGaN薄膜を形成して電子デバイス用基板とし、このGaN薄膜を実施例1と同様にして評価したところ、六方晶c面配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

#### 【0121】実施例3

表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶からなるSi(100)基板と、表面が(111)面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶からなるSi(111)基板とを準備し、これらの基板の表面を、40%フッ化アンモニウム水溶液によりエッチング洗浄した。なお、上記単結晶基板は、すべて直径2イ

ンチの円形であり、厚さは300μmである。これらの基板を用いて、

1. Si(100)基板またはSi(111)基板、
2. R-Zr系酸化物薄膜(ZrO<sub>2</sub>薄膜)、
3. 金属薄膜(Pt薄膜)、
4. AMnO<sub>3</sub>系薄膜(HoMnO<sub>3</sub>薄膜)、
5. 表面層(GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

10 【0122】Si単結晶基板の表面処理およびZrO<sub>2</sub>薄膜の形成は、実施例2と同様に行った。

【0123】ZrO<sub>2</sub>薄膜についてX線回折を行ったところ、Si(100)基板上のZrO<sub>2</sub>薄膜では、蛍石構造の(002)ピークが明瞭に観察され、基板の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られたことが確認された。一方、Si(111)基板上のZrO<sub>2</sub>薄膜では、実施例2と同じ結果が得られた。

【0124】また、各ZrO<sub>2</sub>薄膜をRHEEDにより評価したところ、回折パターンがシャープなストリーク状になっていることから、膜は単結晶で、その表面は原子レベルで平坦であることが確認された。また、これら2種のZrO<sub>2</sub>薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500nm)を測定したところ、Si(100)基板上のZrO<sub>2</sub>(001)薄膜では、平均で0.70nm、最大で0.95nm、最小で0.10nmであり、Si(111)基板上のZrO<sub>2</sub>(111)薄膜では、平均で0.80nm、最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、いずれも分子レベルで平坦であった。

30 【0125】次に、ZrO<sub>2</sub>薄膜を表面に有する各基板を700℃に加熱し、20rpmで回転させながら、厚さ100nmのPt薄膜を形成した。

【0126】得られた各Pt薄膜についてX線回折を行ったところ、Si(100)基板を用いた場合とSi(111)基板を用いた場合のいずれにおいてもPt(111)ピークが明瞭に観察され、どちらの基板を用いた場合でも、結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向したPt(111)単一配向膜が得られていることがわかった。

40 【0127】また、各Pt薄膜をRHEEDにより評価した結果、回折パターンがシャープなストリーク状になっていることから、両Pt薄膜ともにエピタキシャル膜であることがわかった。

【0128】なお、ZrO<sub>2</sub>薄膜に替えて希土類元素酸化物薄膜を形成したところ、Si(100)基板を用いた場合でもSi(111)基板を用いた場合でも希土類元素酸化物薄膜は(111)配向のエピタキシャル膜となり、表面性はZrO<sub>2</sub>薄膜と同様となった。そして、この希土類元素酸化物薄膜の上にPt薄膜を上記条件により形成したところ、ZrO<sub>2</sub>薄膜の上に形成されたP

t 薄膜と全く同様な結晶性、表面平坦性を有する Pt (111) 薄膜が得られた。

【0129】次に、Pt 薄膜上に、厚さを 300nm としたほかは実施例 1 と同様にして  $\text{HoMnO}_3$  薄膜を形成した。

【0130】各  $\text{HoMnO}_3$  薄膜を X 線回折により評価した結果、Si (100) 基板を用いた場合も Si (111) 基板を用いた場合も六方晶の c 面反射ピークだけが検出され、単一配向膜であることがわかった。また、両薄膜共に RHEED における回折パターンはストリークパターンであり、エピタキシャル膜であることがわかった。

【0131】なお、 $\text{ZrO}_2$  薄膜に替えて、 $\text{ZrO}_2$  と希土類元素酸化物との固溶体からなる薄膜を形成した場合には、表面性がやや悪くなった。また、Pt 薄膜に替えて Ir 薄膜など他の金属薄膜を介在させた場合は、Pt 薄膜の場合と同様な結果が得られることが確認できた。

【0132】その後、実施例 1 と同様にして GaN 薄膜を形成して電子デバイス用基板とし、各 GaN 薄膜を実施例 1 と同様にして評価したところ、六方晶 c 面配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

#### 【0133】実施例 4

金属薄膜上の  $\text{AMnO}_3$  系薄膜 ( $\text{HoMnO}_3$  薄膜) を、厚さ 30nm の R-Zr 系酸化物薄膜 ( $\text{ZrO}_2$  薄膜) に替えたほかは実施例 3 と同様にして、電子デバイス用基板を作製した。すなわち、金属薄膜が R-Zr 系酸化物薄膜に挟まれた構成とした。

【0134】これらの電子デバイス用基板のうち Si (100) 基板を用いたものでは、Si (100) // GaN (0001) かつ Si (110) // GaN (1-100) となっていることが、RHEED および X 線回折により確認できた。すなわち、Si 基板の劈開面と GaN 薄膜の劈開面とが一致していることが、確認できた。

#### 【0135】実施例 5

実施例 1 で使用した Si 単結晶基板を用いて、

1. Si (111) 基板、
2. R-Zr 系酸化物薄膜 ( $\text{ZrO}_2$  薄膜)、
3. 表面層 (AlN 薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

【0136】Si 単結晶基板の表面処理および  $\text{ZrO}_2$  薄膜の形成は、実施例 2 と同様に行なった。

【0137】次に、 $\text{ZrO}_2$  薄膜上に、厚さ 2  $\mu\text{m}$  の AlN 薄膜を形成した。AlN 薄膜の形成には、 $\text{N}_2$  雰囲気中における RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属 Al を用い、基板温度は 600℃、 $\text{N}_2$  ガス圧は 0.25 Pa、RF パワーは 800 W とした。

【0138】この AlN 薄膜について X 線回折を行ったところ、AlN の (0002) ピークが明瞭に観察さ

れ、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この (0002) 反射のロックングカーブの半値幅は 1.9° であり、配向性に優れることも確認できた。

【0139】また、この AlN 薄膜を、RHEED により評価した。RHEED における回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図 7 のパターンと図 8 のパターンとが回転角 30° ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、この AlN 薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

【0140】この AlN 薄膜表面のほぼ全体にわたる 10 箇所において、JIS B 0610 による十点平均粗さ  $R_z$  (基準長さ  $L: 500\text{nm}$ ) を測定したところ、平均で 2.5nm、最大で 5nm、最小で 1.0nm であり、平坦であることが確認された。

#### 【0141】実施例 6

実施例 1 で使用した Si 単結晶基板を用いて、

1. Si (111) 基板、
2. R-Zr 系酸化物薄膜 ( $\text{ZrO}_2$  薄膜)、
3. 金属薄膜 (Pt 薄膜)、
4. 表面層 ( $\text{ZnO}$  薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

【0142】 $\text{ZrO}_2$  薄膜の形成までは、実施例 4 と同じ手順で行った。次いで、 $\text{ZrO}_2$  薄膜を形成した Si 基板を 500℃ に加熱して 20 rpm で回転させながら金属 Pt を蒸着し、厚さ 100nm の Pt 薄膜を形成した。

【0143】この Pt 薄膜について X 線回折を行ったところ、Pt の (111) ピークが明瞭に観察され、単一配向性の高結晶性の膜であることがわかった。この (111) 反射のロックングカーブの半値幅は 0.78° であり、配向性に優れることも確認できた。また、この Pt 薄膜を、RHEED により評価した。その結果、この薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであった。この完全にストリークであるパターンは、この Pt 薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを示している。

【0144】次いで、Pt 薄膜上に、厚さ 1  $\mu\text{m}$  の  $\text{ZnO}$  薄膜を形成した。 $\text{ZnO}$  薄膜の形成には、 $\text{Ar} + \text{O}_2$  雰囲気中における RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには  $\text{ZnO}$  を用い、基板温度は 500℃、 $\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)$  は 10%、ガス圧は 0.4 Pa、RF パワーは 150 W とした。

【0145】この  $\text{ZnO}$  薄膜について X 線回折を行ったところ、 $\text{ZnO}$  の (0002) ピークが明瞭に観察され、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この (0002) 反射のロックングカーブの半値幅は 0.99° であり、配向性に優れることも確認できた。

【0146】また、この  $\text{ZnO}$  薄膜を、RHEED によ

り評価した。RHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図9のパターンと図10のパターンとが回転角 $30^\circ$ ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このZnO薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

【0147】このZnO薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz（基準長さL：500nm）を測定したところ、平均で8.5nm、最大で10nm、最小で2nmであり、平坦であることが確認された。

#### 【0148】実施例7

実施例3で使用したSi(100)基板とSi(111)基板とを用いて、

1. Si(100)基板またはSi(111)基板、
2. R-Zr系酸化物薄膜（Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜）、
3. 表面層（GaN薄膜）

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

【0149】まず、実施例1と同様にして各基板表面にSi酸化物層を形成し、次いで、金属Zrの代わりに金属Prを用いたほかは実施例1と同様にして、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を形成した。Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の厚さは10nmとした。

【0150】異なる基板上に形成されたこれらのPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜についてX線回折を行ったところ、Si(100)基板を用いた場合にはPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の希土類C型構造の(222)ピークが明瞭に観察され、強く配向した結晶膜が得られたことが確認された。一方、Si(111)基板を用いた場合にも、同様に(222)ピークが明瞭に観察され、基板の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られたことが確認された。また、各Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜をRHEEDにより評価したところ、回折パターンがシャープなストリーク状になっていることから、膜は単結晶で、その表面は原子レベルで平坦であることが確認された。また、これら2種のPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz（基準長さL：500nm）を測定したところ、Si(100)基板上のPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)薄膜では、平均で0.70nm、最大で0.95nm、最小で0.10nmであり、Si(111)基板上のPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)薄膜では、平均で0.80nm、最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、いずれも分子レベルで平坦であった。

【0151】次に、各Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜上に、厚さ1μmのGaN薄膜を形成した。GaN薄膜の形成には、N<sub>2</sub>雰囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属Gaを用い、基板温度は500℃、N<sub>2</sub>ガス圧は0.25Pa、RFパワーは300Wとした。

【0152】Si(111)基板上に形成したGaN薄膜についてX線回折を行ったところ、GaNの(000

1)ピークが明瞭に観察され、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この(0001)反射のロックングカーブの半値幅は $1.9^\circ$ （Si基板の反射を含む実測値）であり、配向性に優れることも確認できた。

【0153】また、Si(111)基板上に形成したGaN薄膜を、RHEEDにより評価した。RHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図11のパターンと図12のパターンとが回転角 $30^\circ$ ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このGaN薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

【0154】Si(111)基板上に形成したGaN薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz（基準長さL：500nm）を測定したところ、平均で0.9nm、最大で1.5nm、最小で0.5nmであり、平坦であることが確認された。

【0155】なお、Si(100)基板上に形成したGaN薄膜においても、X線回折、RHEEDおよび表面平坦性の評価において同様な結果が得られた。

【0156】これらの電子デバイス用基板のうちSi(100)基板を用いたものでは、Si(100)//GaN(0001)かつSi(110)//GaN(1-100)となっていることが、RHEEDおよびX線回折により確認できた。すなわち、Si基板の劈開面とGaN薄膜の劈開面とが一致していることが、確認できた。

#### 【0157】実施例8

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

1. Si(111)基板、
2. NaCl型窒化物薄膜（ZrN薄膜）、
3. 表面層（InN薄膜）

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

【0158】図4に示す蒸着装置を用い、真空槽内を $10^{-6}$ Torrまで油拡散ポンプにより排気し、基板を900℃に加熱して20rpmで回転させると共にノズルから窒素ガスを10cc/分の割合で導入しながら、金属Zrを蒸発させて基板表面に供給し、ZrN薄膜を形成した。このZrN薄膜の厚さは、10nmとした。

【0159】このZrN薄膜についてX線回折を行ったところ、ZrNの(111)ピークが明瞭に観察され、単一配向性の高結晶性の膜であることがわかった。この(111)反射のロックングカーブの半値幅は $0.78^\circ$ であり、配向性に優れることも確認できた。

【0160】また、このZrN薄膜を、RHEEDにより評価した。その結果、このZrN薄膜表面の回折パターンは、ストリークであるパターンであった。このストリークであるパターンは、このZrN薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを示している。

【0161】次に、ZrN薄膜上に、厚さ1μmのIn



N薄膜を形成した。InN薄膜の形成には、N<sub>2</sub>雰囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属Alを用い、基板温度は600℃、N<sub>2</sub>ガス圧は0.25Pa、RFパワーは300Wとした。

【0162】このInN薄膜についてX線回折を行ったところ、InNの(0002)ピークが明瞭に観察され、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この(0002)反射のロッギングカーブの半値幅は0.99°であり、配向性に優れることも確認できた。

【0163】また、このInN薄膜を、RHEEDにより評価した。RHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図13のパターンと図14のパターンとが回転角30°ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このInN薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

#### 【0164】実施例9

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

1. Si(111)基板、
2. AlO<sub>x</sub>系薄膜(AlO<sub>x</sub>薄膜)、
3. 表面層(GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の手順で作製した。

【0165】まず、実施例1と同様にして、基板表面に厚さ約1nmのSi酸化物層を形成した。

【0166】次いで、基板を900℃に加熱し、20rpmで回転させると共にノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、金属Alを蒸発させて基板表面に供給した。これにより、前工程で形成したSi酸化物の還元とAlO<sub>x</sub>薄膜の形成とを行った。このAlO<sub>x</sub>薄膜の厚さは、10nmとした。

【0167】このAlO<sub>x</sub>薄膜をX線回折により分析したところ、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型の結晶構造を有する(111)配向膜であることがわかった。

【0168】また、このAlO<sub>x</sub>薄膜を、RHEEDにより評価した。その結果を図15に示す。この薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであった。この完全にストリークであるパターンは、このAlO<sub>x</sub>薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを示している。また、この薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さR<sub>z</sub>(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で0.70nm、最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、分子レベルで平坦であることが確認された。

【0169】次に、このAlO<sub>x</sub>薄膜上に、厚さ2μmのGaN薄膜を形成した。GaN薄膜の形成には、N<sub>2</sub>雰囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属Gaを用い、基板温度は600℃、N<sub>2</sub>ガス圧は0.25Pa、RFパワーは800Wと

した。

【0170】このGaN薄膜のRHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図16のパターンと図17のパターンとが回転角30°ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このGaN薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

【0171】このGaN薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さR<sub>z</sub>(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で1.5nm、最大で2nm、最小で0.7nmであり、平坦であることが確認された。

#### 【0172】実施例10

下記順序で薄膜を積層した電子デバイス用基板を作製したところ、下記結晶配向のエピタキシャル膜が得られた。なお、以下に示す(0001)配向GaInAlN系薄膜とは、AlN(0001)薄膜、GaN(0001)薄膜およびInN(0001)薄膜である。

【0173】なお、ZnO(0001)薄膜の形成は、蒸着法またはスパッタ法により行った。蒸着法では、基板を600℃に加熱して20rpmで回転させ、基板近傍にECRラジカル酸素源から酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、金属Znを蒸発源から蒸発させて基板表面に供給することにより、膜形成を行った。スパッタ法における条件は、実施例6と同様とした。

【0174】また、(0001)配向GaInAlN系薄膜の形成も、蒸着法またはスパッタ法により行った。蒸着法では、基板を600℃に加熱して20rpmで回転させ、基板近傍にECRラジカル窒素源から窒素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、原料金属を蒸発源から蒸発させて基板表面に供給することにより、膜形成を行った。スパッタ法における条件は、実施例5、7、8と同様とした。

【0175】なお、他の薄膜は、上記各実施例と同様にして形成した。

- 【0176】1. Si(111)基板、
2. HoMnO<sub>3</sub>(0001)薄膜、
3. Pt(111)薄膜、
4. (0001)配向GaInAlN系薄膜

- 【0177】1. Si(111)基板、
2. ZrO<sub>2</sub>(111)薄膜、
3. HoMnO<sub>3</sub>(0001)薄膜、
4. Pt(111)薄膜、
5. HoMnO<sub>3</sub>(0001)薄膜、
6. (0001)配向GaInAlN系薄膜

- 【0178】1. Si(111)基板、
2. ZrO<sub>2</sub>(111)薄膜、
3. Pt(111)薄膜、
4. HoMnO<sub>3</sub>(0001)薄膜、
5. (0001)配向GaInAlN系薄膜

- 【0179】1. Si(111)基板、

2.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
3.  $Pt$  (111) 薄膜、
4.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
5.  $HoMnO_3$  (0001) 薄膜、
6. (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜  
【0180】1.  $Si$  (111) 基板、
2.  $Sc_2O_3$  (111) 薄膜、
3. (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜  
【0181】1.  $Si$  (111) 基板、
2.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
3.  $Pt$  (111) 薄膜、
4. (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜  
【0182】1.  $Si$  (111) 基板、
2.  $Lu_2O_3$  (111) 薄膜、
3.  $ZnO$  (0001) 薄膜または (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜  
【0183】1.  $Si$  (111) 基板、
2.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
3.  $ZnO$  (0001) 薄膜または (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜  
【0184】1.  $Si$  (111) 基板、
2.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
3.  $ZnO$  (0001) 薄膜または (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜、
4.  $Pt$  (111) 薄膜、
5.  $ZnO$  (0001) 薄膜または (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜  
【0185】1.  $Si$  (111) 基板、
2.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
3.  $Pt$  (111) 薄膜、
4.  $ZrO_2$  (111) 薄膜、
5.  $ZnO$  (0001) 薄膜または (0001) 配向  $GaInAlN$  系薄膜

【0186】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(e)は、本発明の電子デバイス用基板の構成例を示す模式図である。

【図2】 $YSZ$ 立方晶の格子定数を説明するための模式図である。

【図3】窒化物半導体装置の一例であるLEDの構造を示す概略断面図である。

【図4】本発明の電子デバイス用基板の製造に用いられる蒸着装置の一例を示す図である。

【図5】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板上に形成した  $HoMnO_3$  膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向は  $Si$  単結晶 [110] 方向である。

【図6】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $HoMnO_3$  (0001) 構造上に形成した  $GaN$  薄膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向は  $Si$  単結晶 [110] 方向である。

【図7】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $ZrO_2$  (111) 薄膜上に形成した  $AlN$  薄膜の RHEED パターンである。

【図8】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $ZrO_2$  (111) 薄膜上に形成した  $AlN$  薄膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向を、図7を基準として基板面内において  $30^\circ$  回転させた場合のものである。

【図9】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $ZrO_2$  (111) 薄膜/ $Pt$  (111) 薄膜上に形成した  $ZnO$  薄膜の RHEED パターンである。

【図10】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $ZrO_2$  (111) 薄膜/ $Pt$  (111) 薄膜上に形成した  $ZnO$  薄膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向を、図9を基準として基板面内において  $30^\circ$  回転させた場合のものである。

【図11】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $Pr_2O_3$  (111) 薄膜上に形成した  $GaN$  薄膜の RHEED パターンである。

【図12】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $Pr_2O_3$  (111) 薄膜上に形成した  $GaN$  薄膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向を、図11を基準として基板面内において  $30^\circ$  回転させた場合のものである。

【図13】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $ZrN$  (111) 薄膜上に形成した  $InN$  薄膜の RHEED パターンである。

【図14】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $ZrN$  (111) 薄膜上に形成した  $InN$  薄膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向を、図13を基準として基板面内において  $30^\circ$  回転させた場合のものである。

【図15】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板上に形成した  $AlO_x$  薄膜の RHEED パターンである。

【図16】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $AlO_x$  (111) 薄膜上に形成した  $GaN$  薄膜の RHEED パターンである。

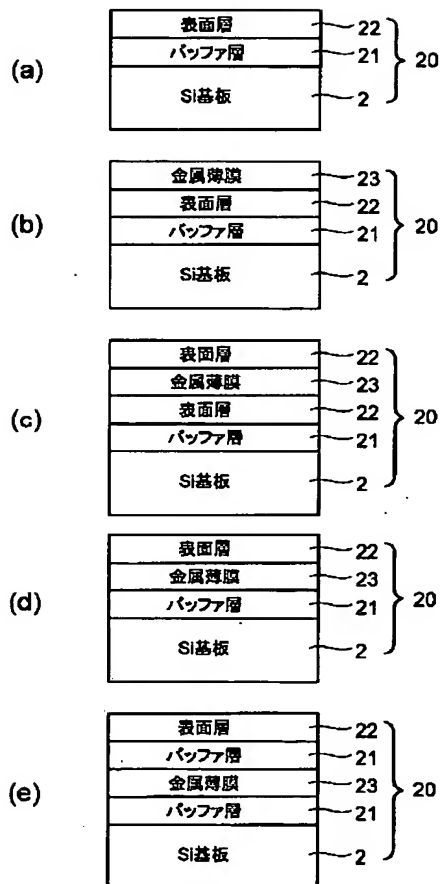
【図17】結晶構造を示す図面代用写真であって、 $Si$  (111) 基板/ $AlO_x$  (111) 薄膜上に形成した  $GaN$  薄膜の RHEED パターンであり、電子線の入射方向を、図16を基準として基板面内において  $30^\circ$  回転させた場合のものである。

【符号の説明】

50 1 蒸着装置

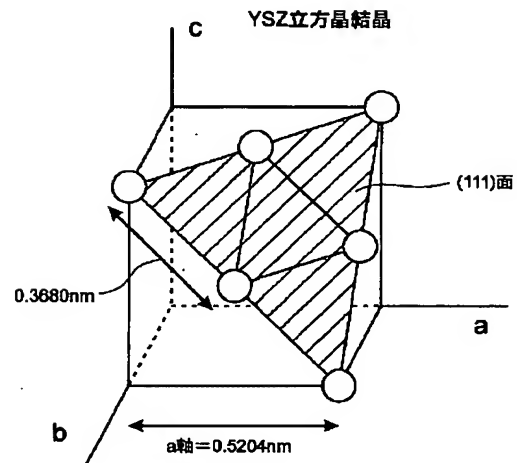
- 1 a 真空槽
- 2 基板
- 2 0 電子デバイス用基板
- 2 1 バッファ層
- 2 2 表面層
- 2 3 金属薄膜
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給ノズル

【図 1】

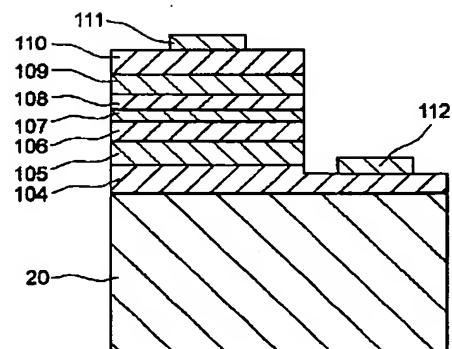


- 9 Mn蒸発部
- 1 0 希土類元素蒸発部
- 1 0 4 n型コンタクト層
- 1 0 5 第2のn型クラッド層
- 1 0 6 第1のn型クラッド層
- 1 0 7 活性層
- 1 0 8 第1のp型クラッド層
- 1 0 9 第2のp型クラッド層
- 1 1 0 p型コンタクト層
- 10 1 1 1 正電極
- 1 1 2 負電極

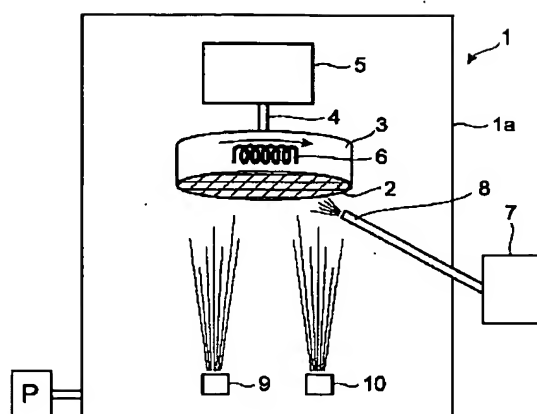
【図 2】



【図 3】

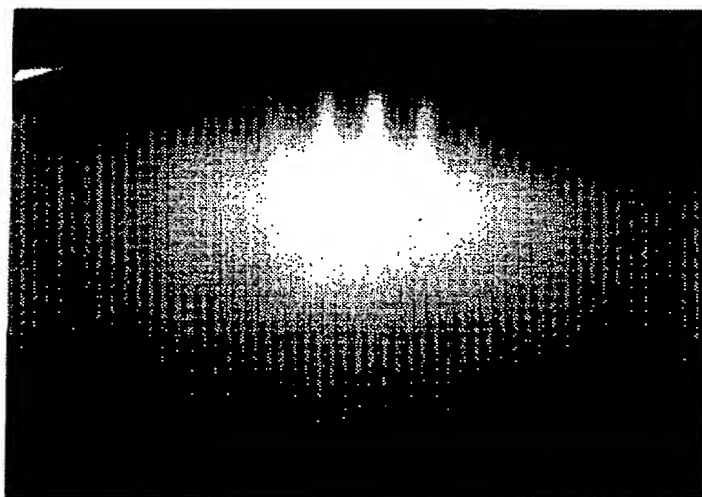


【図 4】



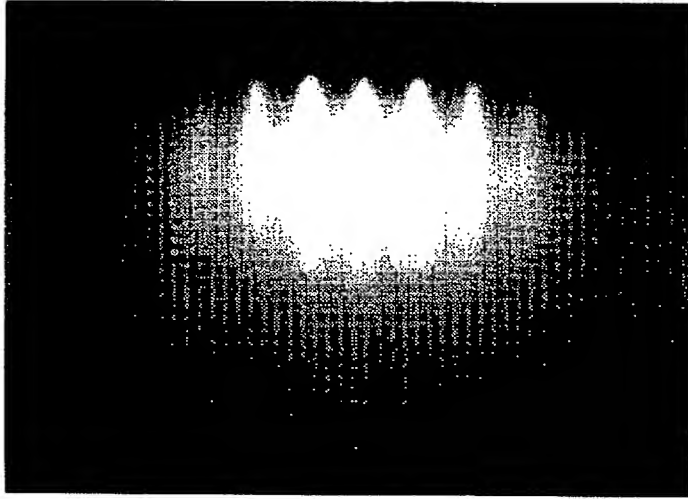
【図 5】

図面代用写真



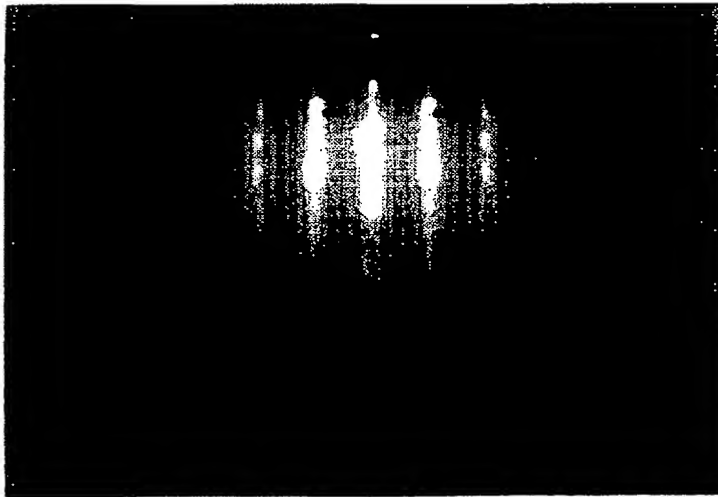
【図 6】

図面代用写真



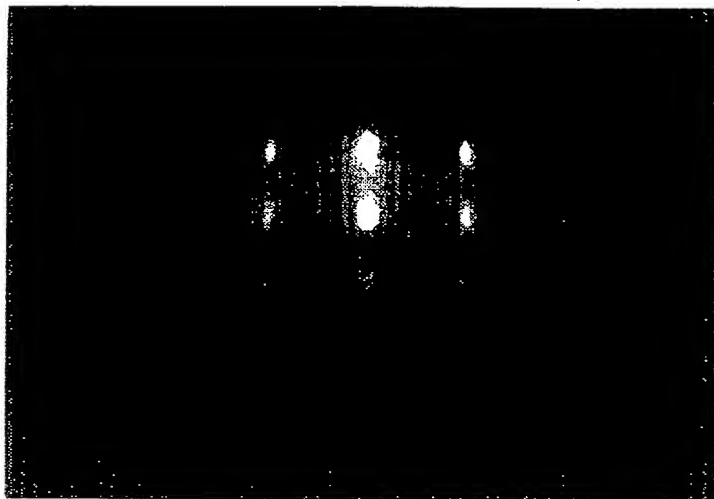
【図 7】

図面代用写真



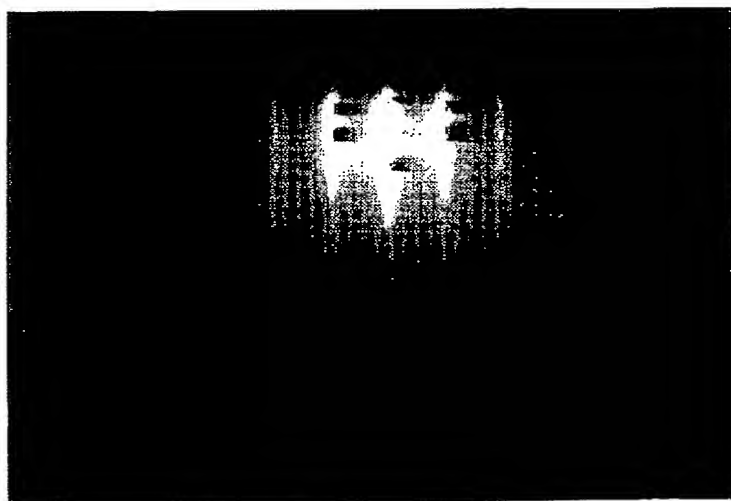
【図 8】

図面代用写真



【図 9】

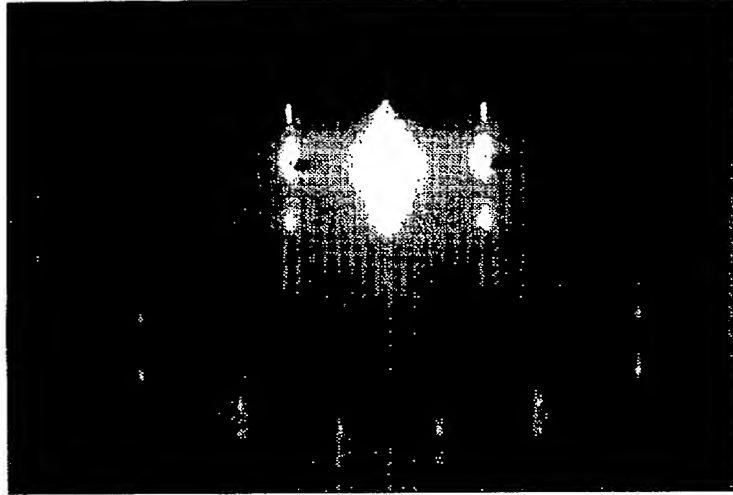
図面代用写真





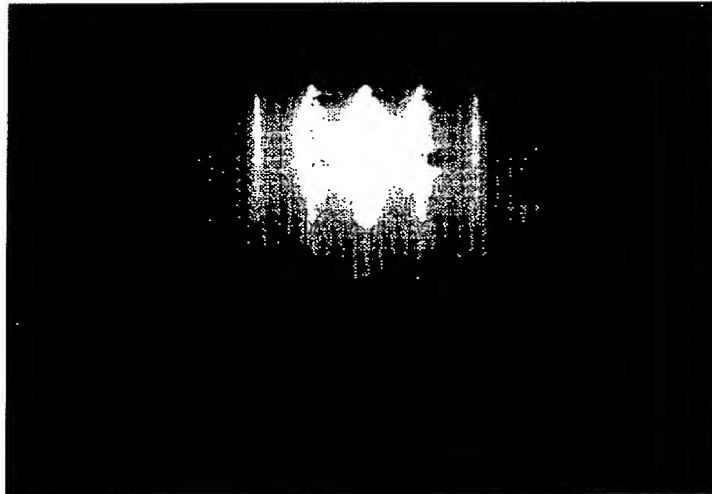
【図 1 0】

図面代用写真



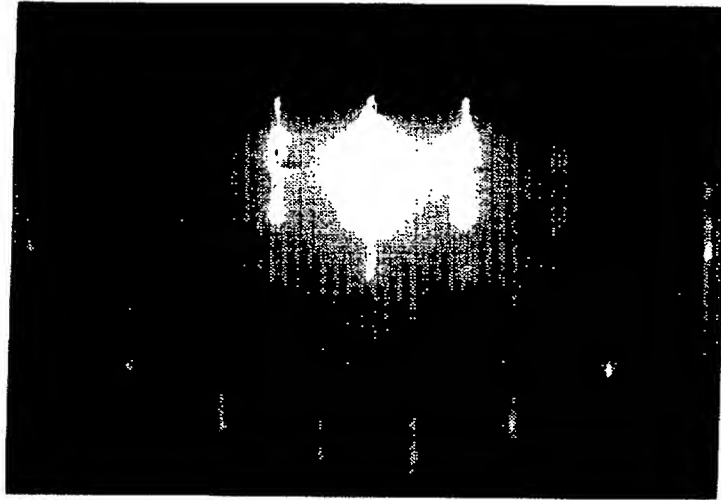
【図 1 1】

図面代用写真



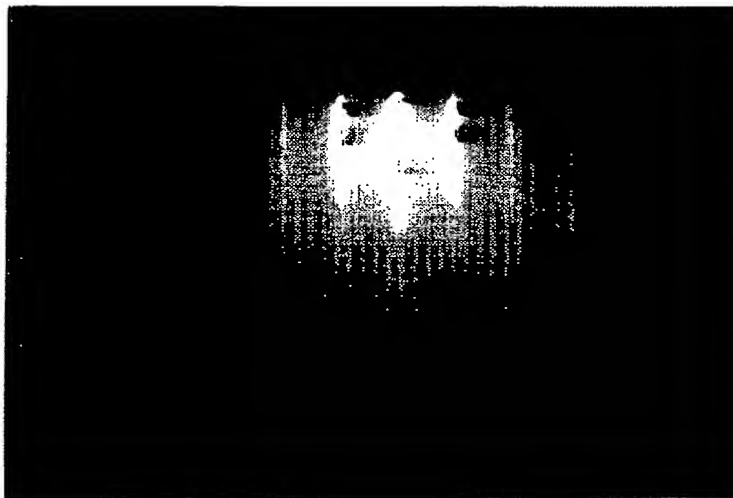
【図 1 2】

図面代用写真



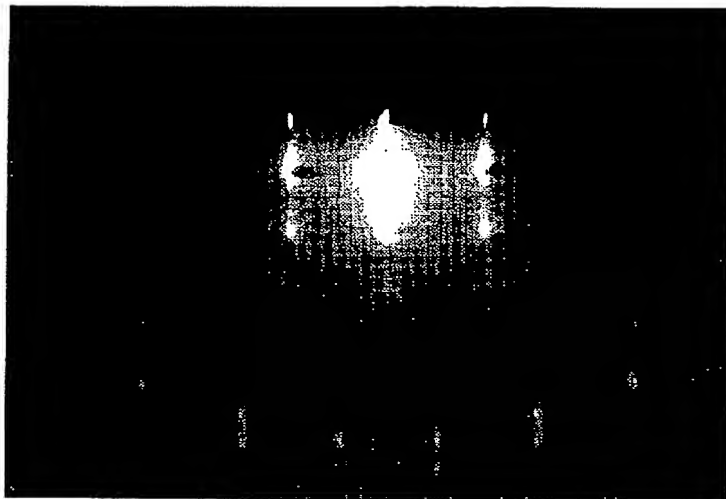
【図 1 3】

図面代用写真



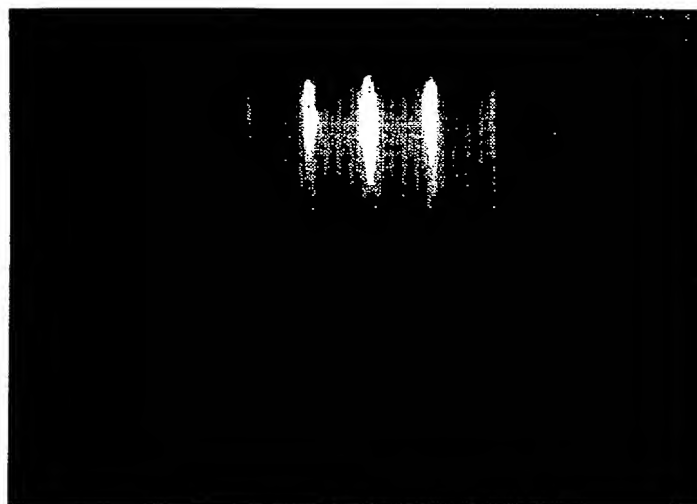
【図 1 4】

図面代用写真



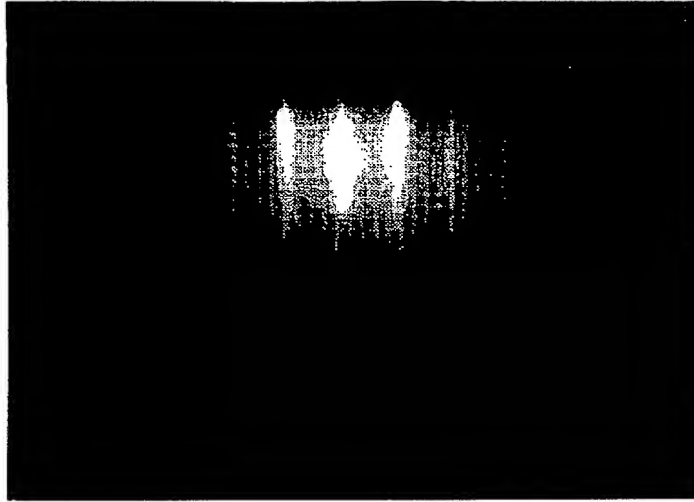
【図 1 5】

図面代用写真



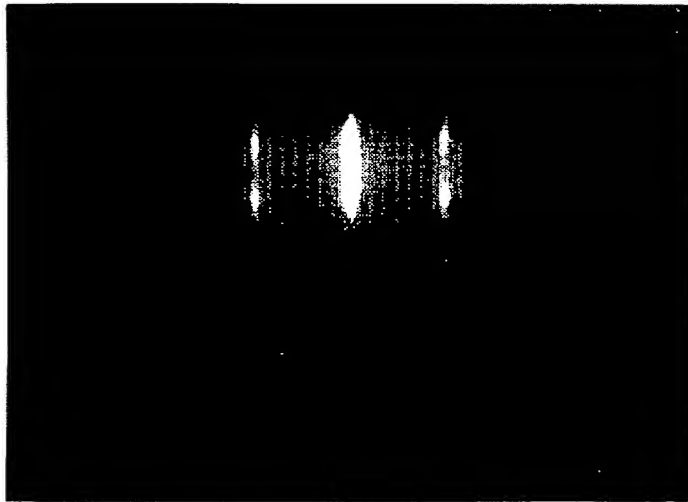
【図 1 6】

図面代用写真



【図 1 7】

図面代用写真



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260835

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

---

(51)Int.Cl. H01L 21/365  
H01L 21/20  
H01L 21/203  
H01L 33/00

---

(21)Application number : 10-167686

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 01.06.1998

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO  
NOGUCHI TAKAO

(30)Priority

Priority number : 09202409  
10 16368Priority date : 11.07.1997  
12.01.1998

Priority country : JP

JP

---

**(54) SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for an electronic device, wherein an epitaxial film having a Wurzeit type crystal structure which can be used as a functional film of a semiconductor film, etc., or as a foundation of such a functional film existing on an Si substrate.

SOLUTION: This board has a surface layer on a surface of an Si single-crystal board with a buffer layer interposed and the buffer layer comprises at least any of an R-Zr oxide thin film containing oxide of a rare-earth element and/or zirconium oxide, an AMnO<sub>3</sub> thin film which contains A (rare-earth element), Mn and O and has a hexagonal YMnO<sub>3</sub> type structure, an AlO<sub>2</sub> thin film containing Al and O and an NaCl type nitride thin film containing at least one kind of titanium nitride, niobium nitride and tantalum nitride and zirconium nitride. The surface layer contains a Wurzeit type oxide and/or nitride.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office